

<p>2003-748202/70 D18 E14 (E13) BADI 2002.02.21 BASF AG *WO 2003070988-A1 2002.02.21 2002-1007277(+2002DE-1007277) (2003.08.28) C14C 9/02 Dubbing agent for the manufacture and/or treatment of leather and hides comprises a modified natural oil and a low-volatility phenolic stabilizer (Ger) C2003-205117 N(AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT RO RU SC SD SE SG SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW) R(AT BE BG CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR HU IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SI SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW) Addnl. Data: LUNKWITZ R, SEITZ A, PABST G 2003.02.20 2003WO-EP01740</p>	<p>D(7-B) E(7-D13B, 10-C4L1, 10-C4L2, 10-D3D, 10- E2D, 10-E2F1, 10-G2G1, 10-G2H2, 10-J2C, 10-J2D)</p> <p><u>DETAILED DESCRIPTION</u> Dubbing agent for the manufacture and/or treatment of leather and hides comprises a modified natural oil and a stabilizer of formula (I) having at least 20 carbon atoms: L_nR (I);</p> <div data-bbox="730 525 1023 756"> </div> <p>L = hydroxyphenyl substituted with Ra, Rb and Rc; Ra = H or Me;</p>
<p><u>NOVELTY</u> Dubbing agent for the manufacture and/or treatment of leather and hides comprises a modified natural oil and a phenolic stabilizer (I) having at least 20 carbon atoms.</p>	<p>WO 2003070988-A+</p>

THIS PAGE BLANK (USP 7)

<p>Rb = Me, Et or t-Bu; Rc = Me, t-Bu, cyclohexyl or methylcyclohexyl; R = n-valent (un)saturated 3-30C linear aliphatic, 4-30C branched aliphatic, 4-30C (hetero)cycloaliphatic or 4-30C (hetero)aromatic hydrocarbon group optionally substituted with carbonyl, alkylcarbonyloxy, alkylcarbonyl and/or alkoxycarbonyl groups and/or containing O, NH and/or S units; n = 1-20; alternatively, R can be S, O, NH, CH₂, (CH₂)₂, CHMe, (CH₂)₃, CHEt or CMe₂ when n = 2. An INDEPENDENT CLAIM is also included for fatliquoring in the manufacture and/or treatment of leather and hides with an aqueous dispersion of 40-80 wt.% of a dubbing agent as above.</p> <p>USE The dubbing agent is useful for fatliquoring in the manufacture and/or treatment of leather and hides, especially chrome-free tanned leather, e.g. for automobile upholstery.</p> <p>ADVANTAGE The dubbing agent has a low volatile organic compound (VOC) content, so that leather treated with the dubbing agent has a reduced</p>	<p>tendency to cause fogging of automobile windscreens.</p> <p>EXAMPLE A dubbing agent for fatliquoring wet white cowhide leather comprised (wt.%): acetylated lecithin (63), 50% aqueous sodium hydroxide (1.5), sulfated canola oil (26), hexylene glycol (4.8), water (4.1), Ebotec MO (TM) (4-octyl isothiazolinone) (0.15) and Irganox 1076 (TM) (octadecyl 2-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate) (0.7).</p> <p>DEFINITIONS Preferred Definitions: R = nonyl, 1-methylpentadecyl, ACOOR', 2-acryloyloxy-3-t-butyl-5-methylbenzyl, S, O, NH, CH₂, isobutylidene, n-butylidene, ACONHNHCOA, ACOO(CH₂)₆COA, ACONH(CH₂)₆NHCOA, ACO(OA)₃COA, ACOOASAOCO, C(CH₂OCO)₄, 1,2-propylene, 1,3-butylene, 2,4,6-trimethylbenzene-1,3,5-trimethylene, 2,4,6-trioxohexahydro-1,3,5-triazine-1,3,5-trimethylene or 2,4,6-trioxohexahydro-1,3,5-triazine-1,3,5-tri(ethylenecarbonyl)ethylene); A = CH₂CH₂;</p>
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2003-748202/70	<p>R' = Me, isooctyl or octadecyl.</p> <p><u>TECHNOLOGY FOCUS</u></p> <p>Organic Chemistry - Preferred Oil: The oil is preferably a modified (especially sulfired) fish oil, neat's foot oil, lard oil, soya oil, canola oil, nut oil, olive oil or castor oil or a modified (especially acetylated) phospholipid.</p> <p>(31pp367DwgNo.0/0)</p>	WO 2003070988-A/2
----------------	--	-------------------

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 102 07 277 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
C 14 C 9/02

②① Aktenzeichen: 102 07 277.9
②② Anmeldetag: 21. 2. 2002
②③ Offenlegungstag: 4. 9. 2003

DE 102 07 277 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦④ Vertreter:
Patentanwälte Bardehle, Pagenberg, Dost,
Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165 Mannheim

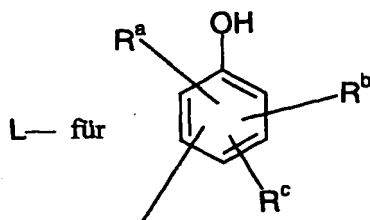
⑦② Erfinder:
Lunkwitz, Ralph, Dr., 67434 Neustadt, DE; Seitz,
Andreas, 67134 Birkenheide, DE; Pabst, Gunther,
Dr., 68165 Mannheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ VOC-arme Fettungsmittel, ihre Verwendung in der Herstellung und/oder Behandlung von Leder und Häuten, sowie Verfahren zur Herstellung und/oder Behandlung von Leder und Häuten mit diesen Fettungsmitteln

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur Fettung von insbesondere Cr-frei gegerbten Ledern und Häuten, umfassend
A) mindestens ein modifiziertes natives Öl, sowie
B) mindestens einen Stabilisator L_nR , wobei

stellung und/oder -behandlung und Verfahren zur Herstellung und/oder Behandlung von Leder mit wäßrigen Dispersionen dieser Fettungsmittel.



steht,
mit $R^a = H$ oder Methyl, $R^b =$ Methyl, Ethyl oder tert-Butyl,
 $R^c =$ Methyl, tert-Butyl, Cyclohexyl oder Methylcyclohexyl,
R für einen n-wertigen, gegebenenfalls substituierten und/oder Heteroatome enthaltenden, C_3 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffrest steht,
und n eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,
wobei der Stabilisator L_nR insgesamt mindestens 20 C-Atome, insbesondere insgesamt mindestens 28 C-Atome, aufweist, und im Falle von $n = 2$: -R- auch für -S-, -O-, -N(H)-, $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_3-$, $-CH(C_2H_5)-$ oder $-C(CH_3)_2-$ steht.
Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls die Verwendung der erfindungsgemäßen Fettungsmittel in der Lederher-

DE 102 07 277 A 1

gegebenenfalls ein oder mehrere lineare C_1 - bis C_{10} -Alkylreste, lineare C_1 - bis C_{10} -Alkylenbrücken, verzweigte C_3 - bis C_{10} -Alkylreste und/oder verzweigte C_3 - bis C_{10} -Alkylenbrücken tragen und/oder Einheiten $-O-$, $-S-$ und/oder $-N(H)-$ enthalten. Von dem Begriff sind sowohl mono- als auch polycyclische Ringsysteme, insbesondere bi- und tricyclische Ringsysteme, umfaßt. Explizite Beispiele, die jedoch nicht limitierend sein sollen, sind Phenyl, Toluyl, Cumyl, Naphthyl, Phenanthryl, Pyridyl, Indyl, die gegebenenfalls mit einem oder mehreren linearen C_1 - bis C_{10} -Alkylresten, linearen C_1 - bis C_{10} -Alkylenbrücken, verzweigten C_3 - bis C_{10} -Alkylresten und/oder verzweigten C_3 - bis C_{10} -Alkylenbrücken substituiert sind.

[0019] Die erfindungsgemäßen Fettungsmittel sind zur Fettung von Ledern und Häuten besonders geeignet, da die so behandelten Leder und Häute geringes Fogging zeigen. Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Fettungsmittel bei Cr-frei gegerbten Ledern und Häuten eingesetzt. Unter "Cr-freier" Gerbung versteht man all die Gerbungsverfahren von Ledern und Häuten, in denen kein Cr(III) zur Gerbung eingesetzt wird. Insbesondere werden darunter dem Fachmann bekannte Verfahren wie die vegetabile Gerbung, die Synthan-Gerbung und die wet-white-Gerbung verstanden. Überraschenderweise wurde gefunden, daß mit den erfindungsgemäßen Fettungsmitteln behandelte Cr-gegerbte Leder (wet blue-Gerbung) besonders gute Echtheiten gegenüber Wärmevergilbung im Vergleich zu Cr-gegerbten Ledern zeigen, die mit herkömmlichen Fettungsmitteln behandelt wurden.

[0020] Besondere Vorteile ergeben sich, wenn als Komponente A) durch Oxidation und/oder Sulfittierung modifizierte native Öle und/oder modifizierte Phospholipide eingesetzt werden.

[0021] Besonders vorteilhaft sind modifizierte native Öle, die einen relativ hohen Oxidationsgrad und einen relativ niedrigen Sulfittierungsgrad aufweisen. Von den modifizierten Phospholipiden sind solche Phospholipide bevorzugt, die partiell acetyliert sind, d. h. solche Phospholipide, bei denen zum Teil eine veresterte Fettsäure durch veresterte Essigsäure ersetzt wurde. Durch die partielle Umesterung läßt sich die Viskosität und die Hydrophilie des Phospholipids einstellen. Die Acetylierung erfolgt nach den dem Fachmann bekannten Verfahren. Besonders bevorzugtes Beispiel für ein modifiziertes Phospholipid ist acetyliertes Lecithin.

[0022] Als native Öle dienen zweckmäßigerweise Fette pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, insbesondere Glyceride natürlicher Fettsäuren, mit einem ausreichenden Anteil ungesättigter Säuren. Gut geeignete native Öle sind solche mit einer Jodzahl von ca. 10 bis ca. 200. Im unteren Abschnitt dieses Bereichs finden sich z. B. Stearin- und Tungöl, im oberen Abschnitt insbesondere die Fischöle und das Chaulmoograöl. Bevorzugt sind native Öle mit Jodzahlen von ca. 30 bis ca. 120, insbesondere von 40 bis 85.

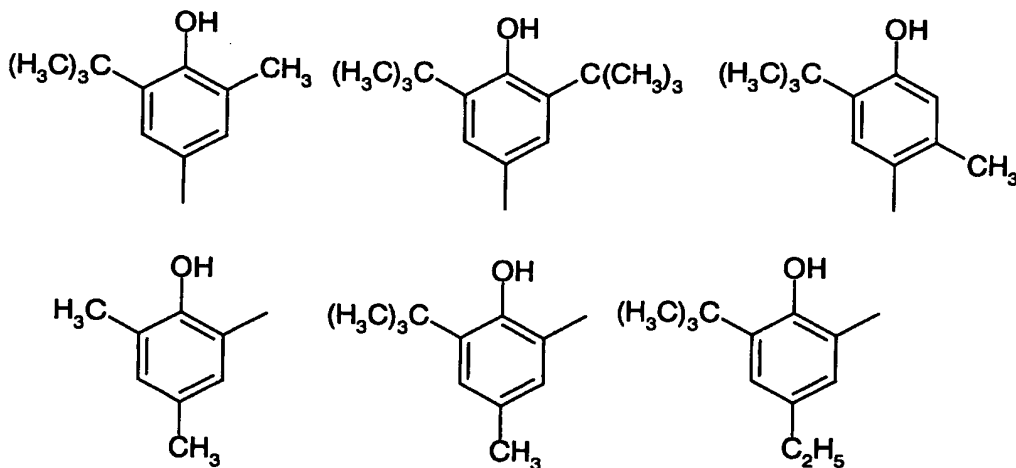
[0023] Beispiele für besonders bevorzugte native Öle sind Fischöl, Klauenöl, Lardöl, Sojaöl, Rapsöl, Nußöl, Olivenöl und Rizinusöl.

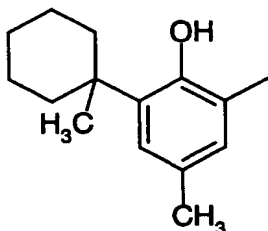
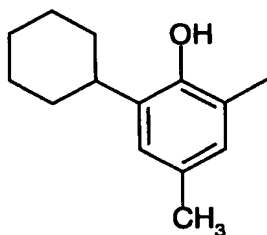
[0024] Die Sulfittierungsprodukte bzw. Oxidationsprodukte der ein- oder mehrfach ungesättigten Fette bilden sich durch die Reaktion der in den Fetten vorhandenen olefinischen Doppelbindungen mit den Sulfittierungs- und/oder Oxidationsreagenzien. Dabei können alle in den Fetten vorhandenen Doppelbindungen oder nur ein Teil derselben in Reaktion treten.

[0025] Als Oxidationsreagenz wird beispielsweise Luft bei Temperaturen von 60 bis 80°C eingesetzt. Die Oxidation kann jedoch auch nach anderen dem Fachmann bekannten Arten erfolgen. Ein relativ hoher Oxidationsgrad im Sinne dieser Erfindung liegt vor, wenn Δd , der Unterschied der spezifischen Gewichte des Öls oder Fettes vor und nach der Oxidation, im Bereich von 0,01 bis 0,1 g/ml, vorzugsweise von 0,03 bis 0,05 g/ml, liegt.

[0026] Die Sulfittierung erfolgt im allgemeinen durch Umsetzung in wäßriger Bisulfitlauge. Sie kann jedoch auch nach anderen dem Fachmann bekannten Arten erfolgen. Ein relativ niedriger Sulfittierungsgrad im Sinne dieser Erfindung liegt dann vor, wenn das native Öl mit 2 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise mit 3 bis 5 Gew.-%, seines Gewichts mit einem Sulfitt, gerechnet als Natriumbisulfit ($Na_2S_2O_5$), umgesetzt worden ist.

[0027] Als Komponente B) werden Stabilisatoren L_nR mit insgesamt mindestens 20 C-Atomen, insbesondere mit insgesamt mindestens 28 C-Atomen, eingesetzt. Bevorzugt steht L- für einen der nachfolgenden Reste:





und/oder n für einen ganze Zahl von 1 bis 4.

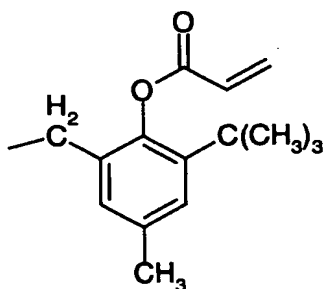
[0028] Bevorzugte einwertige Reste R sind lineare oder verzweigte gesättigte Alkylreste und mit Alkoxy-carbonylgruppen substituierte lineare oder verzweigte Alkylreste $-(C_mH_{2m})-C(O)OX^1$, wobei m eine ganze Zahl von 0 bis 28 ist, und X^1 für einen linearen Alkylrest mit 1 bis 28 C-Atomen oder für einen verzweigten Alkylrest mit 3 bis 28 C-Atomen steht.

[0029] Weitere bevorzugte einwertige Reste R sind über lineare C_1 - bis C_4 -Alkylbrücken oder verzweigte C_3 - bis C_4 -Alkylbrücken mit L verbundene, gegebenenfalls mit (un)gesättigten linearen C_1 - bis C_{10} -Alkanolen oder (un)gesättigten verzweigten C_4 - bis C_{10} -Alkanolen veretherte oder mit (un)gesättigten linearen C_1 - bis C_{10} -Carbonsäuren oder (un)gesättigten verzweigten C_4 - bis C_{10} -Carbonsäuren veresterte, Phenolderivate, die am Phenylring mit einem oder mehreren linearen C_1 - bis C_{10} - und/oder verzweigten C_3 - bis C_{10} -Alkylresten und/oder C_6 - bis C_{12} -Cycloalkylresten substituiert sein können.

[0030] Bevorzugt handelt es sich bei den veretherten oder veresterten Phenolderivaten um die vorstehend als bevorzugt genannten Reste L-, die mit linearen C_1 - bis C_4 -Alkylbrücken oder verzweigten C_3 - bis C_4 -Alkylbrücken substituiert sind, wobei die Hydroxygruppe mit (un)gesättigten linearen C_1 - bis C_{10} -Alkanolen oder (un)gesättigten verzweigten C_4 - bis C_{10} -Alkanolen verethert oder mit (un)gesättigten linearen C_1 - bis C_{10} -Carbonsäuren oder (un)gesättigten verzweigten C_4 - bis C_{10} -Carbonsäuren verestert ist.

[0031] Ganz besonders bevorzugte einwertige Reste R sind:

$-(CH_2)_9H$, $-(CH(CH_3))-(CH_2)_{14}H$, $-(CH_2)_2-C(O)OCH_3$, $-(CH_2)_2-C(O)O(C_8H_{17})$, $-(CH_2)_2-C(O)O(CH_2)_{18}H$, sowie



[0032] Letzterer Rest R ist als L-R mit $L = 3$ -tert-Butyl-2-hydroxy-5-methyl-phenyl unter dem Handelsnamen Irganox® 3052 der CIBA Spezialitätenchemie AG in Basel kommerziell erhältlich. Die Verbindung L-R mit $L = 3,5$ -Di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl und $R = -(CH_2)_2-C(O)O(C_8H_{17})$ ist beispielsweise unter dem Handelsnamen Irganox® 1135 der CIBA Spezialitätenchemie AG in Basel kommerziell erhältlich. Die Verbindung L-R mit $L = 3,5$ -Di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl und $R = -(CH_2)_2-C(O)OC_{18}H_{37}$ ist unter der Bezeichnung Irganox® 1076 von der CIBA Spezialitätenchemie AG in Basel, unter der Bezeichnung Dovernox® 76 der Chance & Hunt und unter der Bezeichnung Ralox® 530 der Raschig GmbH in Ludwigshafen erhältlich und zusammen mit L-R (mit $L = 2$ -Hydroxy-3,5-dimethyl-phenyl und $R = -CH(CH_3)C_{14}H_{29}$) unter der Bezeichnung Irganox 1141® der CIBA Spezialitätenchemie AG in Basel.

[0033] Bevorzugte zweiwertige Reste R sind gesättigte, ein- oder mehrfach ungesättigte, lineare C_1 - bis C_{18} -Alkylengruppen und verzweigte C_3 - bis C_{18} -Alkylengruppen, die gegebenenfalls in der Kohlenwasserstoffkette der Alkylengruppen Estergruppen $-C(O)O-$ und/oder Amidgruppen $-C(O)N(H)-$ und/oder Hydrazidgruppen $-C(O)-N(H)-N(H)-C(O)-$ enthalten und/oder wobei gegebenenfalls in der Kohlenwasserstoffkette der Alkylengruppen ein oder mehrere Methylengruppen $-CH_2-$ durch $-S-$, $-O-$ oder $-N(H)-$ ersetzt sind. Weitere bevorzugte zweiwertige Reste R sind $-S-$, $-O-$ und $-N(H)-$.

[0034] Besonders bevorzugte zweiwertige Reste R sind:

$-S-$, $-O-$, $-N(H)-$, $-CH_2-$, $-CH(CH_2CH_2CH_3)-$, $-(CH_2)_2-C(O)-N(H)-N(H)-C(O)-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-C(O)-O-(CH_2)_6-O-C(O)-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-C(O)-N(H)-(CH_2)_6-N(H)-C(O)-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-C(O)-(O-CH_2-CH_2)_3-O-C(O)-(CH_2)_2-$, sowie $-(CH_2)_2-C(O)-O-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-O-C(O)-(CH_2)_2-$.

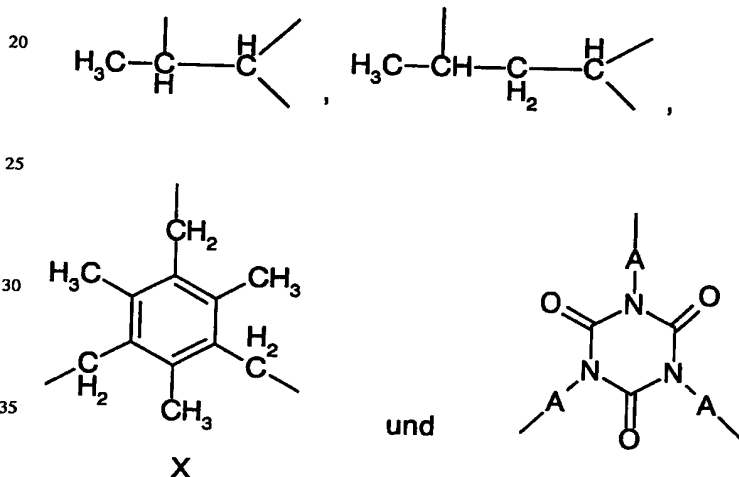
[0035] L_2R mit $L = 3$ -tert-Butyl-2-hydroxy-5-methyl-phenyl und $R = -CH_2-$ ist unter dem Namen Ralox® 46 von der Raschig GmbH Ludwigshafen erhältlich. L_2R mit $L = 3,5$ -Di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl und $R = -CH_2-$ ist unter dem Namen Ralox® 02 S von der Raschig GmbH Ludwigshafen erhältlich. L_2R mit $L = 3$ -tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl und $R = -(CH_2)_2-C(O)-(O-CH_2-CH_2)_3-O-C(O)-(CH_2)_2-$ ist beispielsweise unter dem Handelsnamen Irganox® 245, L_2R mit $L = 3,5$ -Di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl und $R = -(CH_2)_2-C(O)-O-(CH_2)_6-O-C(O)-(CH_2)_2-$ unter dem Handelsnamen Irganox® 259, L_2R mit $L = 3,5$ -Di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl und $R = -(CH_2)_2-C(O)-O-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-$

O-C(O)-(CH₂)₂- unter dem Handelsnamen Irganox® 1035, L₂R mit L = 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl und R = (CH₂)₂-C(O)-N(H)-(CH₂)₆-N(H)-C(O)-(CH₂)₂- unter dem Handelsnamen Irganox® 1098 und unter dem Handelsnamen Ralox® 198 der Raschig GmbH in Ludwigshafen und L₂R mit L = 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl und R = -(CH₂)₂-C(O)-N(H)-N(H)-C(O)-(CH₂)₂- unter der Bezeichnung Irganox® MD 1024 erhältlich – alle von der CIBA Spezialitätenchemie AG in Basel. Unter dem Handelsnamen Santonox® R ist L₂R mit L = 5-tert-Butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl und R = -S- und unter der Bezeichnung Santowhite® powder ist L₂R mit L = 5-tert-Butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl und R = -CH(CH₂-CH₂-CH₃)- erhältlich, beide von der Monsanto Company in St. Louis, USA.

[0036] Bevorzugte dreiwertige Reste R sind dreiwertige lineare C₃- bis C₁₀- oder verzweigte, (a)cyclische, (un)gesättigte C₄- bis C₁₀- oder aromatische C₆-C₁₀-Kohlenwasserstoffreste, bei denen drei Protonen jeweils durch den Rest L ersetzt sind. In diesen bevorzugten Kohlenwasserstoffresten sind vorhandene Methylengruppen -CH₂- gegebenenfalls durch -N(H)- ersetzt.

[0037] Hierbei können in den -N(H)- die Protonen am Stickstoff durch lineare C₁- bis C₁₀-Alkylreste und/oder durch verzweigte C₃- bis C₁₀-Alkylreste und/oder durch C₆- bis C₁₂-Cycloalkylreste substituiert sein. Die Anbindung des Restes L kann auch über lineare C₁-bis C₁₀-Alkylenbrücken oder verzweigte C₃- bis C₁₀-Alkylenbrücken an ein derartiges Stickstoffatom erfolgen. Auch in diesen Alkylenbrücken können Methylengruppen -CH₂- durch -O-, -N(H)- oder -S- ersetzt sein.

[0038] Besonders bevorzugte dreiwertige Reste R sind ausgewählt aus der folgenden Gruppe:



mit A = CH₂ oder (CH₂)₂-C(O)-(CH₂)₂



R = Y

[0039] L₃R mit L = 5-tert-Butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl und R = 1,1,3-Butantriyl ist beispielsweise unter dem Handelsnamen Topanol CA der Chance & Hunt erhältlich, L₃R mit L = 3,5-Di-tert-Butyl-4-hydroxy-phenyl und R = X unter den Handelsnamen Irganox® 1330 der CIBA Spezialitätenchemie AG in Basel und Ethanox® 330 der Albemarle Corporation, L₃R mit L = 3,5-Di-tert-Butyl-4-hydroxy-phenyl und R = Y unter der Bezeichnung Irganox® 3114 der CIBA Spezialitätenchemie AG in Basel und unter der Bezeichnung Ralox® 3114 der Raschig GmbH in Ludwigshafen und L₃R mit L = 4-tert-Butyl-3-hydroxy-2,6-dimethyl-phenyl und R = Y unter dem Handelsnamen Cyanox® 1790 der Cytec.

[0040] Bevorzugte R sind vierwertige, mit Alkylcarbonyloxy-Gruppen substituierte und/oder O- und/oder N(H)-Einheiten enthaltende, gesättigte lineare C₃- bis C₂₀- oder verzweigte aliphatische C₄- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffreste, in denen vier Protonen durch die Reste L ersetzt sind.

[0041] Ein Beispiel für besonders bevorzugte R ist C(CH₂-O-C(O)-CH₂-CH₂)₄. Letzterer Rest R ist als L-R mit L = 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl beispielsweise unter dem Handelsnamen Irganox® 1010 der CIBA Spezialitätenchemie AG in Basel, unter dem Namen Ralox® 630 der Raschig GmbH in Ludwigshafen und unter der Bezeichnung Ethanox® 310 der Albemarle Corporation kommerziell erhältlich.

[0042] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Fettungsmittel mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, einer Komponente A oder einer Mischung der Komponenten A und höchstens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 0,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt höchstens 0,2 Gew.-%, einer Komponente B oder einer Mischung der Komponenten B enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des Fettungsmittels.

[0043] Die erfindungsgemäßen Fettungsmittel können unverdünnt oder je nach den Wünschen der Anwender in Form wäßriger Dispersionen (wäßriger Flotten), zweckmäßigerweise mit Feststoffgehalten von 40 bis 80 Gew.-%, bevorzugt mit Feststoffgehalten von 50 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mit Feststoffgehalten von 60 bis 75 Gew.-% bereitgestellt werden.

[0044] Die Komponenten der bevorzugten erfindungsgemäßen Fettungsmittel, nämlich die erfindungsgemäßen modifizierten nativen Öle und die erfindungsgemäßen Stabilisatoren, können den Fettungsflotten zusammen oder in beliebiger Reihenfolge getrennt zugefügt werden. Die Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Fettung von Leder und Häuten durch Behandlung mit den vorstehend genannten wäßrigen Flotten.

[0045] Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der beschriebenen erfindungsgemäßen Fettungsmittel bei der Lederherstellung. Deren Verwendung dient zur Weichmachung des Leders, zur Steigerung seiner Fülle und Festigkeit und zur Schutzwirkung gegen Nässe, Schmutz, und chemische Einflüsse von außen.

[0046] Die Anwesenheit der erfindungsgemäßen Stabilisatoren führt zu niedrigen Fogging-Werten.

[0047] Die folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulichen die Erfindung.

Ausführungsbeispiele

[0048] Die Zusammensetzung der eingesetzten herkömmlichen Fettungsmittel A1 bis A5 und B1 bis B5, sowie der eingesetzten erfindungsgemäßen Fettungsmittel C1 bis C5 und D1 bis D5 ist den Tabellen 1 und 3 zu entnehmen. Der Anteil der einzelnen Komponenten ist in Gew.-%, bezogen auf das gesamte Fettungsmittel, angegeben und den Tabellen 2 und 4 zu entnehmen. Das nicht-ionische Tensid Lutensol® AT 25 der BASF AG in Ludwigshafen ist ein C₁₆- bis C₁₈-Fettalkoholgemisch, welches mit 25 mol Ethylenoxid ethoxyliert wurde. Irganox® 1076 der CIBA Spezialitätenchemie AG in Basel ist L_nR mit n = 1, L = 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butyl-1-phenyl und R = -(CH₂)₂-C(O)O(CH₂)₁₈H. Acetyliertes Lecithin ist von der Compté & Rivera S. A. in Spanien erhältlich. Bei dem Triolein handelt es sich um natives Ölsäuretriglycerid der Smit & Zoon. Ebotec MO (4-Octylisothiazolinon) ist ein Biozid der Bode Chemie in Hamburg.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Fettungsmittel A1 bis A5 und C1 bis C5

	Fettungsmittel A1 bis A5 (herkömmlich)	Fettungsmittel C1 bis C5 (erfindungsgemäß)
Komponente 1	90 Gew.-%ige wäßrige Lösung eines Gemisches aus Fischöl und Rapsöl 40 : 60 (Ölgemisch luftoxidiert bis $\Delta d = 0,01$ bis $0,1$ g/ml und umgesetzt mit 4 Gew.-% Na ₂ S ₂ O ₅ – bezogen auf Ölgemisch)	90 Gew.-%ige wäßrige Lösung eines Gemisches aus Fischöl und Rapsöl 40 : 60 (Ölgemisch luftoxidiert bis $\Delta d = 0,01$ bis $0,1$ g/ml und umgesetzt mit 4 Gew.-% Na ₂ S ₂ O ₅ – bezogen auf Ölgemisch)
Komponente 2	50 Gew.-%-ige wäßrige NaOH-Lösung	50 Gew.-%-ige wäßrige NaOH-Lösung
Komponente 3	Umsetzungsprodukt von Maleinsäureanhydrid mit Alkoholen und anschließender Sulfitierung und Umsetzung mit NH ₃ oder Amin	Umsetzungsprodukt von Maleinsäureanhydrid mit Alkoholen und anschließender Sulfitierung und Umsetzung mit NH ₃ oder Amin
Komponente 4	Lutensol® AT 25	Lutensol® AT 25
Komponente 5	3,5-Di-tert-Butyl-4-hydroxy-toluol	Irganox® 1076

Tabelle 2

Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten in den Fettungsmitteln A1 bis A5 und C1 bis C5

	Fettungsmittel									
	A1	A2	A3	A4	A5	C1	C2	C3	C4	C5
Komponente 1	68,5	74,5	80,5	86,5	92,5	68,5	74,5	80,5	86,5	92,5
Komponente 2	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Komponente 3	24,0	18,0	12,0	6,0	–	24,0	18,0	12,0	6,0	–
Komponente 4	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Komponente 5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Tabelle 3

Zusammensetzung der Fettungsmittel B1 bis B5 und D1 bis D5

	Fettungsmittel B1 bis B5 (herkömmlich)	Fettungsmittel D1 bis D5 (erfindungsgemäß)
Komponente 1	acetyliertes Lecithin	acetyliertes Lecithin
Komponente 2	50 Gew.-%-ige wäßrige NaOH-Lösung	50 Gew.-%-ige wäßrige NaOH-Lösung
Komponente 3	Triolein	Rapsöl (luftoxidiert bis $\Delta d = 0,01$ bis $0,1$ g/ml und umgesetzt mit 4 Gew.-% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ – bezogen auf Öl)
Komponente 4	Hexylenglycol	Hexylenglycol
Komponente 5	Wasser	Wasser
Komponente 6	Ebotec MO	Ebotec MO
Komponente 7	3,5-Di-tert-Butyl-4-hydroxy-toluol	Irganox® 1076

Tabelle 4

Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten in den Fettungsmitteln B1 bis B5 und D1 bis D5

	Fettungsmittel									
	B1	B2	B3	B4	B5	D1	D2	D3	D4	D5
Komponente 1	63,0	68,0	73,0	78,0	83,0	63,0	68,0	73,0	78,0	83,0
Komponente 2	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Komponente 3	26,0	21,0	16,0	11,0	6,0	26,0	21,0	16,0	11,0	6,0
Komponente 4	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
Komponente 5	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1
Komponente 6	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Komponente 7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

Beispiel 1

Behandlung von Cr-gegerbtem Leder mit herkömmlichen Fettungsmitteln (A1 bis A5, B1 bis B5) und erfindungsgemäßen Fettungsmitteln (C1 bis C5, D1 bis D5)

[0049] 100 Gewichtsteile Chromrindleder der Falzstärke 2,0 bis 2,2 mm werden in 100 Gewichtsteilen Wasser von 40°C eingelegt und durch Zusatz von Natriumformiat und Natriumhydrogencarbonat auf einen pH-Wert von 4, 5 eingestellt. Das Leder wird bei 40°C 60 Minuten im Fass gewalkt und dann mit 200 Gewichtsteilen Wasser gewaschen.

[0050] Danach werden 100 Gewichtsteile Wasser von 40°C und 2 Gewichtsteile handelsüblicher Polymergerbstoff, 4 Gewichtsteile handelsüblicher Harzgerbstoff und 4 Gewichtsteile handelsübliche Mimosa zugesetzt. Man walkt 90 Minuten, und färbt dann das Leder in der gleichen Flotte mit 1 Gewichtsteil eines handelsüblichen Lederfarbstoffs. Dann wird die Flotte abgelassen und dem Leder 100 Gewichtsteile Wasser und entweder 4 Gewichtsteile eines handelsüblichen Fettungsmittels (A1 bis A5, B1 bis B5) oder 4 Gewichtsteile eines erfindungsgemäßen Fettungsmittels (C1 bis C5, D1 bis D5) der in den Tabellen 1 bis 4 angegebenen Zusammensetzung zugefügt, und das Leder wie üblich 60 Minuten bei 50°C in dieser Flotte gewalkt.

[0051] Danach wird die Flotte mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,5 bis 3,8 eingestellt, das Leder kurz kalt gespült und wie allgemein üblich weiter bearbeitet.

[0052] Man erhält ein Leder mit sehr guter Färbung, guter Festnarbigkeit, bei gleichzeitig guter Fülle und mittlerer Weichheit. Die Lederoberfläche besitzt einen schmalzigen Griff.

Beispiel 2

Behandlung von Cr-frei geegerbtem Leder mit herkömmlichen Fettungsmitteln (A1 bis A5, B1 bis B5) und erfindungsgemäßen Fettungsmitteln (C1 bis C5, D1 bis D5)

[0053] 100 Gewichtsteile "wet white"-Rindleder der Falzstärke 2,0 bis 2,2 mm werden in 100 Gewichtsteilen Wasser eingelegt und durch Zusatz von Natriumformiat und Natriumhydrogencarbonat auf einen pH-Wert von < 3,0 eingestellt. Das Leder wird bei 30°C 60 Minuten im Fass gewalkt und dann mit 200 Gewichtsteilen Wasser gewaschen.

[0054] Danach wurde mit 4 Gewichtsteilen eines Gerbstoffs wie Relugan® GTP der BASF AG in Ludwigshafen 60 Minuten gewalkt. Nach Zugabe von 2 Gewichtsteilen eines Hilfsgerbstoffs wie Tamol® NA der BASF AG in Ludwigshafen und 30-minütigem Walken wurden 4 Gewichtsteile eines herkömmlichen Fettungsmittels (A1 bis A5, B1 bis B5) oder 4 Gewichtsteile eines erfindungsgemäßen Fettungsmittels (C1 bis C5, D1 bis D5) zugegeben und weitere 60 Minuten gewalkt. Nach Ablassen der Flotte gab man 100 Gewichtsteile Wasser von 40°C und 2 Gewichtsteile handelsüblichen Polymergerbstoff wie Relugan® SE (Polymethacrylsäure) der BASF AG in Ludwigshafen hinzu. Nach Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat auf pH 5 und Färbung des Leders in der gleichen Flotte mit 0,5 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Lederfarbstoffs, beispielsweise Luganil® Light Brown NGB der BASF AG in Ludwigshafen, wurde mit 30 Gewichtsteilen handelsüblichem Sulfongerbstoff, beispielsweise Basyntan® SW flüssig der BASF AG in Ludwigshafen, und 4 Gewichtsteilen handelsüblichem Vegetabilgerbstoff wie Granofin TA der Clariant GmbH (Deutschland) 2 Stunden ausgegerbt.

[0055] Anschließend wurde mit einem Gemisch aus 10 bis 15 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Fettungsmittels (A1 bis A5, B1 bis B5) oder 10 bis 15 Gewichtsteilen eines erfindungsgemäßen Fettungsmittels (C1 bis C5, D1 bis D5)

gefettet. Danach wurde die Flotte mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,5 bis 3,8 eingeleitet und das Leder kurz kalt gespült und wie allgemein üblich weiter bearbeitet.

[0056] Man erhielt ein Leder mit sehr guter Färbung, guter Festnarbigkeit bei gleichzeitig sehr guter Fülle und exzellenter Weichheit mit elegantem Griff.

Bestimmung der Echtheiten gegenüber Wärmevergilbung der mit herkömmlichen Fettungsmitteln (A4, B3) und erfindungsgemäßen Fettungsmitteln (C4, D3) behandelten Cr-gegerbten (wet blue-gegerbten) Leder

[0057] An den nach Abschluß der Fettung mit den Fettungsmitteln A4, B3, C4 oder D3 gemäß Beispiel 1 erhaltenen wet blue-gegerbten Ledern werden gemäß DIN EN 20 105-A02 die Echtheiten gegenüber Wärmevergilbung in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die Leder wurden hier 144 h nach Lagerung bei 100°C bzw. alternativ 4 h nach Lagerung bei 120°C untersucht. Die Meßergebnisse sind Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5

Nach DIN EN 20 105-A02 bestimmte Echtheiten gegenüber Wärmevergilbung

Fettungsmittel	DE - 100°C	Db - 100°C	DE - 120°C	Db - 120°C
A4 (herkömmlich)	6,76	5,39	9,20	7,88
C4 (erfindungsgemäß)	5,89	3,75	7,10	3,35
B3 (herkömmlich)	8,01	7,31	10,38	9,76
D3 (erfindungsgemäß)	6,97	6,40	9,09	8,16

[0058] Db sind die Werte für die Wärmevergilbung, DE ist ein Maß für die Grauwerte. Je niedriger der Zahlenwert ist, desto besser ist die Lichtbeständigkeit.

[0059] Es zeigte sich, daß die mit den erfindungsgemäßen Fettungsmitteln (C4, D3) behandelten Leder im Vergleich zu den mit herkömmlichen Fettungsmitteln (A4, B3) behandelten Leder bessere Echtheiten gegenüber Wärmevergilbung aufweisen.

Bestimmung der VOC- bzw. Fogging-Werte der mit herkömmlichen Fettungsmitteln (A4, B3) und erfindungsgemäßen Fettungsmitteln (C4, D3) behandelten Leder

[0060] An den nach Abschluß der Fettung mit den Fettungsmitteln A4, B3, C4 oder D3 gemäß Beispiel 2 (wet white-Gerbung) erhaltenen Ledern werden gemäß DIN 75201 (Tabelle 6) und PB VWL 709 (Tabelle 7) die VOC- bzw. Fogging-Werte bestimmt.

Tabelle 6

Nach DIN 75201 (gravimetrisch) bestimmte Fogging-Werte

Fettungsmittel	absolute Fogging-Werte in mg	relative Fogging-Werte in %
A4 (herkömmlich)	2,80	100
C4 (erfindungsgemäß)	2,00	71,4
B3 (herkömmlich)	3,35	100
D3 (erfindungsgemäß)	2,80	83,6

[0061] Die mit den erfindungsgemäßen Fettungsmitteln (C4, D3) behandelten Leder weisen niedrigere Fogging-Werte als die mit herkömmlichen Fettungsmitteln (A4, B3) behandelten Leder auf.

Nach PB VWL 709 (Daimler Chrysler) bestimmte VOC- und Fogging-Werte

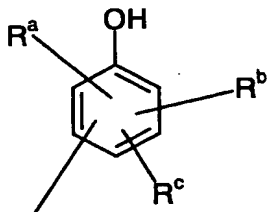
Fettungsmittel	absolute Fogging-Werte in ppm	relative Fogging-Werte in %	absolute VOC-Werte in ppm	relative VOC-Werte in %
A4	—	—	228	100
C4	—	—	185	81,1
Mischung A4/B3 (3/1 – bezogen auf das Gewicht)	1389	100	—	—
Mischung C4/D3 (3/1 – bezogen auf das Gewicht)	797	57,4	—	—

[0062] Die Meßergebnisse zeigen, daß die mit den erfindungsgemäßen Fettungsmitteln (C4, C4 + D3) behandelten Leder geringeres Fogging und auch geringere VOC-Werte (VOC = volatile organic compounds) zeigen als die mit herkömmlichen Fettungsmitteln (A4, A4 + B3) behandelten Leder.

Patentansprüche

1. Fettungsmittel zur Herstellung und/oder Behandlung von Leder und Häuten umfassend
 - A) mindestens ein modifiziertes natives Öl,
 - sowie
 - B) mindestens einen Stabilisator L_nR

wobei L- für



steht,
mit $R^a = H$ oder Methyl, $R^b = Methyl, Ethyl$ oder *tert*-Butyl, $R^c = Methyl, tert-Butyl, Cyclohexyl oder Methylcyclohexyl.$

R für einen n-wertigen, gegebenenfalls mit Carbonyl-, Alkylcarbonyloxy-, Alkylcarbonyl- und/oder Alkoxy-carbonyl-Gruppen substituierten und/oder O-, N(H)- und/oder S-Einheiten enthaltenden, gesättigten oder ungesättigten, linearen aliphatischen C_3 - bis C_{30} - oder verzweigten aliphatischen C_4 - bis C_{30} - oder (hetero)cycloaliphatischen C_4 - bis C_{30} - oder (hetero)aromatischen C_4 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoffrest steht, und n eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, wobei der Stabilisator L_nR insgesamt mindestens 20 C-Atome aufweist, und im Falle von $n = 2$: -R- auch für -S-, -O-, -N(H)-, $-(CH_2)_2$ -, $-CH(CH_3)$ -, $-(CH_2)_3$ -, $-CH(C_2H_5)$ - oder $-C(CH_3)_2$ - steht.

2. Fettungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte native Öl ausgewählt ist aus der Gruppe modifiziertes Fischöl, modifiziertes Klauenöl, modifiziertes Lardöl, modifiziertes Sojaöl, modifiziertes Rapsöl, modifiziertes Nußöl, modifiziertes Olivenöl und modifiziertes Rizinusöl.

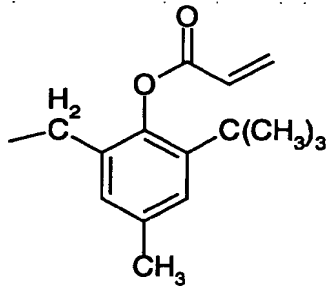
3. Fettungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte native Öl ein modifiziertes, insbesondere ein acetyliertes, Phospholipid ist.

4. Fettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Fettungsmittel mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, einer Komponente A oder einer Mischung der Komponenten A und höchstens 1 Gew.-%, bevorzugt höchstens 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 0,2 Gew.-%, einer Komponente B oder einer Mischung der Komponenten B enthält, bezogen

auf das Gesamtgewicht des Fettungsmittels.

5. Fettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B mindestens einen Stabilisator LR umfaßt mit $n = 1$ und R ausgewählt aus der Gruppe:

5 $-(CH_2)_9H$, $-(CH(CH_3)-(CH_2)_{14}H)$, $-(CH_2)_2-C(O)OCH_3$,
 $-(CH_2)_2-C(O)O(C_8H_{17})$, $-(CH_2)_2-C(O)O(CH_2)_{18}H$ und



und/oder

20 die Komponente B mindestens einen Stabilisator L_2R umfaßt mit $n = 2$ und R ausgewählt aus der Gruppe:

$-S-$, $-O-$, $-N(H)-$, $-CH_2-$, $-CH(CH(CH_3)_2)-$, $-CH(CH_2-CH_2-CH_3)-$,

$-(CH_2)_2-C(O)-N(H)-N(H)-C(O)-(CH_2)_2-$,

$-(CH_2)_2-C(O)-O-(CH_2)_6-O-C(O)-(CH_2)_2-$,

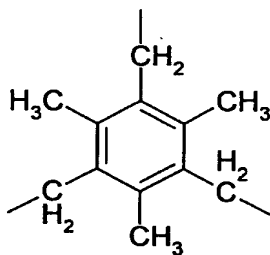
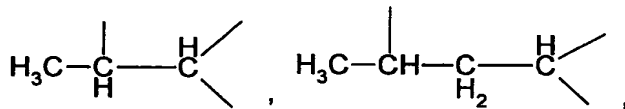
$-(CH_2)_2-C(O)-N(H)-(CH_2)_6-N(H)-C(O)-(CH_2)_2-$,

25 $-(CH_2)_2-C(O)-(O-CH_2-CH_2)_3-O-C(O)-(CH_2)_2-$ und

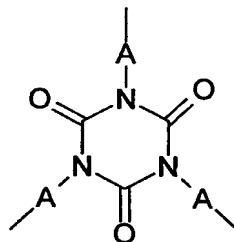
$-(CH_2)_2-C(O)-O-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-O-C(O)-(CH_2)_2-$ und/oder

die Komponente B mindestens einen Stabilisator L_4R umfaßt mit $n = 4$ und R ist $C(CH_2-O-C(O)-CH_2-CH_2)_4$.

6. Fettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B mindestens einen Stabilisator L_3R umfaßt mit $n = 3$ und R ausgewählt aus der Gruppe:



und



mit $A = CH_2$ oder $(CH_2)_2-C(O)-(CH_2)_2$.

7. Fettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte native Öl oxidiertes natives Öl ist, wobei der Unterschied Δd der spezifischen Gewichte des unoxidierten und oxidierten nativen Öls im Bereich von 0,01 bis 0,1 g/ml, bevorzugt im Bereich von 0,03 bis 0,05 g/ml, liegt.

8. Fettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte native Öl sulfuriertes natives Öl ist, daß dadurch erhalten wird, daß das native Öl mit 2 bis 8 Gew.-% seines Gewichtes, bevorzugt mit 3 bis 5 Gew.-% seines Gewichtes, mit einem Sulfit – berechnet als Natriumbisulfit ($Na_2S_2O_5$) – umgesetzt wird.

9. Verwendung eines Fettungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8 bei der Herstellung und/oder Behandlung von Leder und Häuten, insbesondere von Cr-frei gegerbten Ledern und Häuten.

10. Verfahren zur Fettung bei der Herstellung und/oder Behandlung von Leder und Häuten mit wäßrigen Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrigen Dispersionen von 40 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 50 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 60 bis 75 Gew.-%, eines Fettungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8 enthalten.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Creation date: 03-06-2006
Indexing Officer: PDAYS - PATRICE DAYS
Team: ZZZFEP
Dossier: 10528126

Legal Date: 03-15-2005

No.	Doccode	Number of pages
1	371P	34

Total number of pages: 34

Remarks:

Order of re-scan issued on

